

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-122045

(43)Date of publication of application : 09.05.1990

(51)Int.Cl.

C22C 21/02

C22C 21/06

C22F 1/05

(21)Application number : 63-277037

(71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD
SKY ALUM CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.1988

(72)Inventor : MURAOKA YASUO
SUZUKI EIJI
SAITO MASAJI
KOMATSUBARA TOSHIO
KOBAYASHI TOSHIAKI
MATSUO MAMORU

(54) ROLLED ALUMINUM-ALLOY PLATE FOR FORMING AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture a rolled Al-alloy plate excellent in formability, corrosion resistance, and weldability by subjecting an Al alloy in which respective contents of alloying elements, such as Si, Mg, Ti, and B, and impurity elements are limited to rolling and then to specific solution heat treatment and hardening.

CONSTITUTION: A molten Al alloy having a composition which contains, as alloying elements, 0.6-1.2% Si, 0.6-1.1% Mg, 0.005-0.15% Ti, and 1-500ppm B and also contains, as impurities, <0.15% Fe, <0.05% Cu, <0.05%, each, of Mn, Cr, Zr, and V and <0.05%, in total, of other impurity elements and in which the total content of the elements other than Al, Si, Mg, Ti, B, and Fe is regulated to <0.10% is subjected to semicontinuous casting or continuous casting. The resulting cast slab is rolled into a rolled plate. This rolled plate is subjected to solution heat treatment at 450-590°C and then to hardening at $\geq 5^\circ\text{C}/\text{sec}$ cooling rate. Subsequently, stress straightening and prescribed final heat treatment are applied to the above, if necessary. By this method, the rolled plate of Al alloy of Al-Si-Mg for forming excellent in formability, corrosion resistance, and weldability can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平2-122045

⑤Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成2年(1990)5月9日

C 22 C 21/02
21/06
C 22 F 1/05

Z 6813-4K
Z 6813-4K
8015-4K

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全18頁)

⑭発明の名称 成形加工用アルミニウム合金圧延板およびその製造方法

⑮特 願 昭63-277037

⑯出 願 昭63(1988)10月31日

⑰発 明 者 村 岡 康 雄 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

⑰発 明 者 鈴 木 英 治 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

⑰発 明 者 斎 藤 正 次 東京都中央区日本橋室町4丁目3番18号 スカイアルミニウム株式会社内

⑰出 願 人 本田技研工業株式会社 東京都港区南青山2丁目1番1号

⑰出 願 人 スカイアルミニウム株式会社 東京都中央区日本橋室町4丁目3番18号

⑰代 理 人 弁理士 村 井 卓 雄

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

成形加工用アルミニウム合金圧延板およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 合金元素として: Si-0.6~1.2%, Mg-0.6~1.1%, Ti-0.005~0.15%, B-1~500ppm、不純物として: Fe-0.15%未満, Cu-0.05%未満, Mn, Cr, ZrおよびVのそれぞれが0.05%未満、その他の不純物元素が合計で0.05%未満、Al, Si, Mg, Ti, B, Fe以外の元素の合計が0.10%未満から成る組成を有し、成形加工性、耐食性及び溶接性のすぐれたAl-Si-Mg系成形加工用アルミニウム合金圧延板。

2. 合金元素として: Si-0.6~1.2%, Mg-0.6~1.1%, Ti-0.005~0.15%, B-1~500ppm、不純物として: Fe-0.15%未満, Cu-0.05%未

満, Mn, Cr, ZrおよびVのそれぞれが

0.05%未満、その他の不純物元素合計で

0.05%未満、Al, Si, Mg, Ti, B,

Fe以外の元素の合計が0.10%未満から成る

合金溶湯を半連続鋳造もしくは連続鋳造により鋳

造し、得られた鋳塊を圧延して形成した圧延板を

450~590℃の温度範囲で溶体化処理し、5

℃/sec以上の冷却速度で焼入れすることを特

徴とする成形加工性、耐食性及び溶接性のすぐれたAl-Si-Mg系成形加工用アルミニウム合

金圧延板の製造方法。

3. 前記焼入れの後、歪矯正を施し、その後、60~360℃の範囲内の温度まで、第1図に示される斜線領域内の加熱速度で加熱して、その温度で第2図に示される斜線領域内の時間保持し、しかる後第1図に示される斜線領域内の冷却速度で冷却することを特徴とする請求項2記載の成形加工性、耐食性及び溶接性のすぐれたAl-Si-Mg系成形加工用アルミニウム合金圧延板の製造方法。

4. 半連続鋳造鋳塊を450～590℃の温度範囲内にて1～48時間加熱して、圧延加熱を兼ねる均質化処理を行ない、その後熱間圧延を行うことを特徴とする請求項2又は3記載の成形加工性、耐食性及び溶接性のすぐれたAl-Si-Mg系成形加工用アルミニウム合金圧延板の製造方法。

5. 連続鋳造により該合金のコイル状鋳塊を得、これを300～590℃の温度範囲内にて1～48時間加熱して均質化処理を行ない、次に冷間圧延を行くことを特徴とする請求項2又は3記載の成形加工性、耐食性及び溶接性のすぐれたAl-Si-Mg系成形加工用アルミニウム合金圧延板の製造方法。

6. 熱間圧延直後又は冷間圧延の中間において保持温度範囲260～450℃で保持時間48時間以下の中間焼鈍を行い、その後の冷間圧延後に前記溶体化処理を行うことを特徴とする請求項2から5までの何れか1項に記載の成形加工性、耐食性及び溶接性のすぐれたAl-Si-Mg系

体のボディシートは、プレス成形を施して使用されることから成形加工性が優れていること、特に伸び、張出し性が優れておりかつ成形加工時における外観不良であるリューダースマーク、フローラインの発生がないことが要求され、しかも焼付塗装を施すところから、焼付塗装後の強度が高いことが要求される。

ところで強度が要求される成形加工品の用途に使用されるアルミニウム合金板としては従来から種々のものがあるが、その主要なものは合金成分系によって次のように分けられる。

(イ) 非熱処理型Al-Mg系合金である5052合金(Mg-2.2～2.8%、Cr-0.15～0.35%残部Alおよび不可避的不純物)のO材あるいは同じく5182合金(Mn-0.20～0.50%、Mg-1.0～5.0%、残部Alおよび不可避的不純物)のO材。

(ロ) 熱処理型Al-Cu系合金である2036合金(Cu-2.2～3.0%、Mn-0.1～0.4%、Mg-0.3～0.6%、残

成形加工用アルミニウム合金圧延板の製造方法。

7. 前記溶体化処理を、コイルによる連続溶体化焼入装置を用いて溶体化処理時間が0秒以上5分以下で行うことを特徴とする請求項2から5までの何れか1項に記載の成形加工性、耐食性及び溶接性のすぐれたAl-Si-Mg系成形加工用アルミニウム合金圧延板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、耐食性及び溶接性の良好な成形加工用アルミニウム合金圧延板及びその製造方法に関し、特に強度が要求されしかも焼付塗装を施して使用される用途、例えば自動車車体等に適用した成形加工用アルミニウム合金圧延板及びその製造方法に関する。

(従来の技術)

自動車車体のボディシートには、従来は主として冷延鋼板が用いられることが多かったが、最近では車体軽量化の要求から、アルミニウム合金圧延板を使用する検討がなされている。自動車車

部Alおよび不可避的不純物)のT4処理材。

(ハ) 熱処理型Al-Mg-Zn-Cu系合金のT4処理材。この系のアルミニウム合金としては、例えば特開昭52-141409号の合金、特開昭53-103914号の合金、あるいは特開昭57-98648号の合金などがある。また、日経ニューマテリアル、1986.4-7. No. 8. 第63-72頁、特に第64頁で紹介されているAl-4.5Mg-0.38Cu-1.46Zn-0.18Fe-0.09Siもある。

(ニ) 熱処理型Al-Mg-Si系合金である6009合金(Mg-0.4～0.8%、Si-0.6～1.0%、Cu-0.15～0.6%、Mn-0.2～0.8%、残部Alおよび不可避的不純物)のT4処理材や同じく6010合金(Mg-0.6～1.0%、Si-0.8～1.2%、Cu-0.15～0.6%、Mn-0.2～0.8%、残部Alおよび不可避的不純物)のT4処理材。これらの合金を提案する特公

昭59-39499号によると、0.4~1.2%Si、0.4~1.1%Mg、0.05~0.35%Fe、0.1~0.6%Cu、に加えて、0.2~0.8%Mn、0.1~0.3%Cr、および0.05~0.15%Zrの少なくとも1種を含有する組成のT4またはT6処理材が開示される。さらに、特公昭61-15148号に提案される(A)1%Si、0.6%Mg、(B)1.8%Si、0.6%Mg、(C)1.8%Si、0.2%Mg、(D)1.2%Si、0.6%Mgの4点で囲まれるSi、Mg組成を有し、さらに0.3%以下のCr、Mn、Zr、または/及びTiを含有するAC120規格化材。

しかしながらこれらの従来のアルミニウム合金では、自動車車体のボディシートに要求される前述の特性を全て十分に満足させることは困難であった。

すなわち(イ)の合金では、強度が不十分であり、しかも成形加工時にリューダースマークが

発生し易い問題があり、さらには塗装焼付工程において強度が低下する問題があった。また(ロ)の合金では、成形加工性が劣り、かつまた塗装焼付工程によって強度が低下する問題もあった。さらに(ハ)の合金では、成形加工性、特に曲げ性が充分と言えず、また塗装焼付工程で強度が低下する問題もあった。

(ニ)の合金は、リューダースマークが発生し難く、焼付硬化性により冷延鋼板と同等の強度を有するなどの特長を有するが、成形加工性の一尺度となる伸びが冷延鋼板より著しく低いことが知られている。

以上のように従来よりアルミニウム合金では、自動車車体のボディシートに要求される特性、すなわち優れた成形加工性を有すること、特に伸び、張出し成形加工性が優れかつリューダースマーク、フローラインの発生がないこと、また強度、特に塗装焼付後の強度が高いことさらに耐食性及び溶接性が優れていることの諸要求のすべてを満足させるべく研究開発が行なわれてきた。

(発明が解決しようとする課題)

本発明が属する合金系のAl-Si-Mg系では上記諸要求をかなりの程度満足する合金が公知になっているものの、自動車車体用ボディシートに普通使用されている鋼板よりは価格の面で不利なアルミニウム合金圧延板の性能に対する要求は厳しくならざるを得ず、これに十分に應えるアルミニウム合金圧延板は未だ提供されておらない。

具体的に述べると、まず、成形加工性の一指標である伸びが低く、このため成形加工性が未だ不十分である。

また、自動車車体のボディシートに用いるアルミニウム合金の耐食性については、従来、塗装上の欠陥がなければ、アルミニウム合金そのものの耐食性が鋼板より優れているため、問題とならないとの見解(前掲日経ニューマテリアル)や、クロムめっき皮膜のふくれ欠陥に対する耐食性をCASS試験で調査した実験(前掲特公昭59-39499号)などがある。ところで最近では、

成形加工用アルミニウム合金圧延板の耐食性の要求はより明確になりかつ従来は検討されていなかった特定の性質の具備が要求されている。すなわちAl合金自体の性質に関する未塗装板の耐食性、耐ビット性の他に、焼付塗装後に塗膜はがれ(プリスター)、糸状腐食等が発生しないことが要求される。

しかし、かかる耐食性がすぐれており、しかも、強度と成形加工性を兼ねそなえた成形加工用アルミニウム合金圧延板は知られていない。

自動車車体のボディシートの溶接は、スポット溶接により行われることが殆どであるが、部位によっては、MIGもしくはTIG溶接によるいわゆるアーク溶接が行われる部位がある。板厚が2.0mm以下の比較的薄い板がアーク溶接されることが一般的であるため、一般に溶接は困難であるので、溶接性の良好な圧延板が求められている。

この発明は以上の事情を背景としてなされたもので、成形加工性、特に伸び、張出し性が優れ

かつ成形加工時における外観不良であるリュースマーク、フローラインの発生がなく、しかも高強度を有し、特に成形加工後の塗装焼付工程での強度低下がなく、むしろ成形加工後の塗装焼付工程によって強度が上昇することにより高い強度を有する成形品が得られるようにするとともに、耐食性および溶接性を改良したアルミニウム合金圧延板、ならびにその製造方法を提供することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明の第一は、合金元素としてSi-0.6~1.2%、Mg-0.6~1.1%、Ti-0.005~0.15%、B-1~500ppm、不純物として：Fe-0.15%未満、Cu-0.05%未満、不純物として：Mn、Cr、ZrおよびVのそれぞれが0.05%未満、その他の不純物元素合計で0.05%未満、Al、Si、Mg、Ti、B、Fe以外の元素の合計が0.10%未満から成る組成を有し、成形加工性、耐食性及び溶接性の優れたAl-Si-

Si：Siは、添加量の一部が金属Si粒子としてAl合金中に存在し、成形加工性特に伸び特性を向上させる。又、他の一部のSiはMgと共存してMg₂Siを生成し、析出硬化により強度向上に寄与する。特に、Mg₂Siを生成する、Mg₂Si化学量論組成よりSiが充分に過剰であり、さらに金属Si粒子を生成することが強度向上に重要である。この過剰のSi粒子は、再結晶粒の微細化にも有効である。

又Siは、メカニズムは不明であるが、MIG及びTIG等のアーク溶接の溶接性も改善する。Si含有量が0.6%未満では、これらの強度、成形加工性、溶接性改善の効果が不十分であり、その含有量が1.2%を超えると、糸サビ耐食性が低下する。

Mg：Mgは既に述べたようにSiとの共存によりMg₂Siを生成して強度を付与する。Mgが0.6%未満では強度が不十分であり、一方1.1%を超えると伸びが低下するから、Mg含有量の範囲は0.6~1.1%とした。

Mg系成形加工用合金圧延板にある。

本発明の第二は、上記組成を有する合金溶湯を半連続鋳造もしくは、連続鋳造により鋳造し、得られた鋳塊を圧延して得た圧延板を450~590℃の温度範囲で溶体化処理し、5℃/sec以上の冷却速度を焼入れすることを特徴とする成形加工性、耐食性及び溶接性の優れたAl-Si-Mg系成形加工用アルミニウム合金圧延板の製造方法である。

本発明の第三は、上記溶体化処理後、歪矯正を施した後、60~360℃の範囲内の温度まで、第1図に示される斜線領域内の加熱速度で加熱して、その温度で第2図に示される斜線領域内の時間保持し、しかる後第1図に示される斜線領域内の冷却速度で冷却することを特徴とする、成形加工性、耐食性及び溶接性のすぐれたAl-Si-Mg系成形加工用アルミニウム合金圧延板の製造方法にある。

先ず、この発明の組成限定理由について説明する。

Ti、Bは成形加工の際フローラインを出にくくさせる。鋳塊組織を微細化しておくとその後の圧延加工中に粗大結晶粒が生じにくくなり、最終圧延板を成形加工した際フローラインがでにくくなる。そのため鋳塊の組織微細化のために、TiおよびBを添加する。Tiが0.005%未満では後述のBと共存させてもその効果が得られず、0.15%を超えると初晶TiAl₃が晶出して成形加工性を害するから、Tiは0.005~0.15%の範囲内とする。また0.15%以下のTiで上記効果を得るためにTiとともにBを添加するが、1ppm未満ではその効果がなく、500ppmを超えれば、TiB₂の粗大粒子が混入して成形加工性を害するから、Bは1~500ppmの範囲内とする。

Feは糸サビ耐食性および成形加工性を低下させる。Feの含有量が0.15%を超えると、晶出物が多くなり、これらを起点として糸サビが発生し易くなりまた成形時に割れが発生し易くなる。よって、特性的にはFeは低いほど望ましい

が、経済上の観点および糸サビ発生の許容レベルを考慮するとFeの上限は0.15%である。望ましいFeの上限は0.05%未満である。

Cuは耐食性特に糸サビ性を低下させる。

Cuの含有量が0.05%を超えるとその弊害が顕著になるため、Cuの含有量は0.05%未満とした。

Mn, Cr, Zr, Vは一般には結晶粒微細化の目的で添加されることが多いが、これらの元素は糸サビ性を劣化させることが判明した。これらの元素は成形加工性も劣化させるので、できるだけ少ない含有量が望ましい。その含有量の上限は0.05%未満であることが必要である。

その他の不純物は何れも糸サビ性に悪影響を与える。経済的な面も考慮に入れると、Mg, Si, Fe, Al, Ti, Bを除いた元素の合計が0.10%を超えないことが重要である。

次に、本発明のアルミニウム合金圧延板の製造方法について説明する。本発明の上記合金組成の特性を十分に発揮させるためには、アルミニウ

される。

この鋳塊は、熱間圧延に先立ち、450～590℃で1時間～48時間加熱される。鋳塊の不均一性を解消し、成形加工性を向上させることを目的とする鋳塊の加熱では、加熱温度が450℃未満又は加熱時間が1時間未満であると均質化が不充分であり、加熱温度が590℃を超えると局部融解が起こり、加熱時間が48時間を超えると経済性が低下しかつ均質化の効果が飽和する。

なお、大型の半連続鋳造鋳塊の代わりに、2つのロール間に連続的に溶湯を供給して得る連続鋳造板を用いてもよい。この場合は鋳造速度の制限が特になく、また通常熱間圧延をせず冷間圧延を行うが、圧延に先立ち均質化を促進し、成形加工性を向上せしむるべく、300～590℃×1～48時間予備加熱すれば一層効果的である。

以上の如く熱間圧延したアルミニウム合金板は引き続いて冷間圧延を行い、板厚3.0～0.5mmとする。

冷間圧延の途中もしくは熱間圧延と冷間圧延

ム合金圧延板を450～590℃で溶体化処理し、5℃/sec以上の冷却速度で冷却することが必要である。この溶体化処理により、所定の強度及び成形加工性を得るに必要な量の固溶Mg, Siを得る。温度が450℃未満では、溶体化が不充分であり、冷却後及びベーキング後の強度が十分に得られない。一方温度が590℃を超えると共晶溶解の恐れがある。

また、焼入れ速度（冷却速度）が5℃/secより遅いと、強度が不充分であるばかりでなく、粒界腐食等に対する耐食性も劣化する。よって、5℃/sec以上の焼入れ速度が必要である。

さらに、上記合金組成の特性の一層の向上を図るためには次の方法、条件等に従う製造方法が望ましい。

上記合金組成からなる溶湯を矩形の断面を有する鋳塊に半連続鋳造する。鋳造速度は、矩形の鋳塊が鋳造できれば特に定めないが、通常25mm/minから250mm/minの範囲で鋳造

の間に中間焼鈍を入れると、再結晶の効果によりアルミニウム合金板の特性、特に強度と成形加工性の向上に一層の効果がある。

すなわち、熱間圧延時に粗大な結晶粒が発生した場合、熱延板を中間焼鈍なしに冷間圧延し、溶体化処理をすると、この粗大結晶粒が圧延方向に伸びたバンド組織が生じ、成形加工時に、リジング又はフローラインと称する、うねりが発生し、成形品外観を劣化させることがある。そこで、中間焼鈍により一度再結晶を生じさせると、熱間圧延時に生じた粗大粒の影響を解消させることが可能となる。ここで、中間焼鈍の温度が260℃未満であると再結晶が起こらず、又温度が450℃を超えると、結晶粒粗大化が起こり易くなる。また保持時間が48時間を超える中間焼鈍は経済的でない。また、このフローライン防止におよぼす中間焼鈍の効果はTi, B添加の効果に累加される。

また前述の溶体化処理は、量産性等を考慮すると、コイルを連続的に溶体化焼入処理をする技

法が好ましい。保持時間は0(所定の温度に到達すると同時に冷却)でもよいが通常は10秒以上が好ましい。

コイルを連続的に溶体化焼入れする場合、経済的観点から、溶体化温度での保持時間が5分が上限である。この連続溶体化焼入れを用いると、通常 $5^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上の加熱速度が得られるため、結晶粒が微細化され、成形加工性が向上する。

溶体化処理は、元来は、Mg、Si等の強化に寄与する合金元素を、十分に再固溶させることを目的としたものである。そこで必要な強度を得るためには、その強度を得るに必要な量の強化に寄与する合金元素を再固溶させればよく、その為には、添加したMgおよびSiを十分に固溶させる、いわゆる完全溶体化処理が行なわれる。しかし特に自動車用の成形用途では車体の部位によっては、強度より成形加工性を重視せざるを得ない場合もある。この場合は、Mg含有量及びSi含有量を多くし、溶体化処理時に強化に必要な量だけのMg、Siを再固溶させるいわば不完全溶体

化処理によってもよい。

具体的には、溶体化処理時の時間を短くもしくは温度を低目にすればよい。特に、連続溶体化焼入れ装置を用いる場合、保持時間を短くすることが可能となり、これにより、連続溶体化処理時のラインスピードを上げることができ、経済的な利点が得られる。不完全溶体化処理を行なう場合、溶体化処理前のMg及びSiの存在状態が変動すると、それに伴い再固溶されるMg及びSiの量が異なり、機械的性質が変動する。したがって、溶体化処理前のMg及びSiの存在状態を一定にしておくことが要点となる。

この、溶体化処理前のMg、Siの存在状態をコントロールするためには、熱間圧延前の加熱条件、熱間圧延条件を厳密に管理する必要があるが、中間焼鈍を製造工程に入れると一層好ましい。

前記の通りの条件($260\sim450^{\circ}\text{C}$ 、48時間以下)の中間焼鈍を受けたアルミニウム合金圧延板では、中間焼鈍以前の熱履歴により決定されたMg及びSiの存在状態が安定化かつ一定化

され、その結果、不完全溶体化処理によるMg、Siの再固溶量は安定し、機械的性能の安定化が一層容易となる。

溶体化処理時の急速加熱および焼入れ時の急速冷却によって、圧延板が変形し、歪となる場合が多い。その場合、歪を除去するため溶体化処理焼入れ後に歪矯正を行なう。この歪矯正は、レベルリング、テンションレベルリング、スキンパス、あるいはストレッチ等のいずれでも良く、いずれの方法でも若干の冷間加工を与えることによって歪の除去が行なわれる。歪矯正工程での加工の程度は、溶体化処理焼入れ後の歪の程度によっても異なるが、通常は歪矯正工程を入れることにより、耐力は $1\text{kg}/\text{mm}^2$ 以上上昇し、成形加工性は、エリクセン値で0.2mm以上低下する。

このように歪矯正工程により成形加工性能の低下した圧延板に対し、次いで $60\sim360^{\circ}\text{C}$ の範囲内に加熱して保持後もしくは直ちに冷却する最終熱処理を施す。この熱処理は、加熱保持温度に対応して第1図の斜線領域すなわち点A、B、

C、D、Eを結ぶ直線もしくは曲線によって囲まれる領域内の加熱速度で加熱昇温し、加熱保持温度に対応して第2図の斜線領域すなわち点a、b、c、dを結ぶ直線もしくは曲線によって囲まれる範囲内の時間保持し、さらにその加熱保持温度に対応して第1図の不斜線領域内の冷却速度で冷却する。ここで第1図中の各点A～Eにおける温度および加熱冷却速度は次の通りである。

A: 60°C 、 $4\times 10^{-3}^{\circ}\text{C}/\text{sec}$

B: 140°C 、 $4\times 10^{-3}^{\circ}\text{C}/\text{sec}$

C: 360°C 、 $3\times 10^0^{\circ}\text{C}/\text{sec}$

D: 230°C 、 $4\times 10^3^{\circ}\text{C}/\text{sec}$

E: 60°C 、 $4\times 10^3^{\circ}\text{C}/\text{sec}$

また第2図中の各点a～dにおける温度、時間は次の通りである。

a: 200°C 、0sec

b: 360°C 、0sec

c: 130°C 、 10^5sec

d: 60°C 、 10^5sec

このように歪矯正後の最終熱処理について加

熱速度、保持時間、冷却時間の範囲を定めた理由を説明する。

この発明で対象としている $Al-Mg-Si$ 系合金は熱処理型の合金であるため、加熱、保持、冷却中に加工歪の除去のみならず、時効硬化が生じる可能性があり、その場合強度が上昇して成形加工性が低下したり、過時効により成形加工後の塗装焼付強度もしくはT6処理後強度が低下したりするおそれがある。そこで、これらの問題の発生を招かないようにしながら、歪矯正工程での加工歪を除去する必要がある、その他平坦度を維持することや経済性等をも考慮する必要がある、これらの観点から次のように各範囲が定められた。

(加熱速度)

第1図の直線ABより下側の領域では、材料の性能としては問題がないが、これ以上の徐加熱では昇温に著しい長時間を要するため生産性が低下し、経済的ではなくなる。したがって直線ABより上の加熱速度とした。

る。

(保持温度・時間)

第2図中における直線abに関して、保持温度200～360℃では、その温度域に到達して直ちに冷却を開始しても、すなわち保持時間を0秒としても加工歪を除去できる。したがって保持温度200～360℃の温度域では保持時間の下限を0秒、すなわち直線abとした。

また曲線bcより右上の領域では、加工歪は除去できるが、高温時効硬化により強度が上昇し、成形加工性が低下してしまう。また特に高温領域では過時効となり、成形加工性が低下するとともに、成形後の焼付塗装もしくはT6処理により所定の強度が得られなくなる。したがって曲線bcの左下の領域とする必要がある。

直線cdより上側では、加工歪を除去できて成形加工性の回復が可能であるが、保持時間が24時間を越え、経済的に無意味であり、したがって直線cdより下側とした。

曲線daより左下の領域では、加工歪を除去

第1図の曲線BCより下側の加熱速度の遅い領域では、加熱昇温中に時効硬化が生じて、強度は上昇する反面、成形加工性が低下する。そこで曲線BCより上側の領域とした。

次に直線DCより上側の領域においては、加熱が急速すぎて昇温中に歪が発生してしまい、歪矯正の効果が失われてしまう。したがって直線DCより下側の領域とした。

直線DEより上側の領域は、実質的にオイルバス投入による加熱速度を超える加熱速度であり、これ以上の加熱速度でも効果はあるが実用的ではなく、無意味であるから、直線DEより下側の領域とした。

直線EAの左側、すなわち加熱温度が60℃未満の低温では、加熱速度の如何にかかわらず、歪矯正による加工歪を除去しきれないから、直線EAの左側領域は除外した。

以上から、加熱速度の範囲は加熱保持温度によって異なるが、第1図中の点A、B、C、D、Eで囲まれる斜線領域内とすることが必要であ

するに必要な熱が与えられず、成形加工性の回復が認められない。したがって曲線daの右上の領域とする必要がある。

以上から、加熱保持時間は、加熱保持温度によって異なるが、結局第2図中の点abcdで囲まれる斜線領域内とする必要がある。

(冷却速度)

冷却速度は、加熱速度と同様に第1図中のABCDで囲まれる斜線領域内とする必要がある。

直線ABより下側の領域では、材料の性能としては問題がないが、これ以上の徐速冷却では冷却に著しい長時間を要するため経済的でない。したがって直線ABより上側の領域とした。

曲線BCより下側の冷却速度の遅い領域では、冷却中に時効析出が生じ、成形加工性が低下するとともに、過時効によって成形後の焼付塗装もしくはT6処理で所定の強度を得ることができなくなる。したがって曲線BCより上側の領域とした。直線DCより上側の冷却速度では、冷却速度が大き過ぎて材料に歪変形が生じてしまい、最

終熱処理前の歪矯正の効果が失われてしまう。したがって直線DCより下側の領域とした。

直線DEより上側の領域では、実質的に水冷を超える冷却速度となり、実用上無意味であるから、直線DEより下側の冷却速度とした。

直線EAより左側では、冷却速度の如何にかかわらず、加工歪を除去できない。したがって直線EAより右側の領域とした。

したがって冷却速度も、加熱速度途同様に、加熱保持温度によって異なるが、第1図中のABCDEによって囲まれる斜線領域とした。

以上のような条件での最終熱処理を歪矯正加工後に施せば、歪矯正工程で導入された加工歪が除去されて、その歪矯正により低下した成形加工性、とくに張出し性が回復され、溶体化処理焼入れにより得られていたT4テンパー状態での良好な成形加工性、とくに張出し性を有する状態に戻すことができるのである。またこの最終熱処理においては、時効硬化や過時効が生じないような適切な条件が定められているため、それらによる成

形加工性の低下を招くことがなく、また成形後の焼付塗装やT6処理によって所要の強度を得ることができる。さらに最終熱処理の条件は、急熱急冷による新たな歪の発生を招かないように定められているから、その前の歪矯正工程による平坦度改善の効果が保たれる。

その後、表面清浄化、化成処理、成形加工、溶接、塗装、焼付硬化等を行なう。

(作用)

溶体化処理後の人工時効(T4)状態における本発明のアルミニウム合金圧延板の特性は次の通りである。

機械的性質：耐力($\sigma_{0.2}$)—11kg/mm²以上、引張強さ—(σ_b)約25kg/mm²以上、及び伸び約29%以上。

成形加工性：エリクセン値—6010合金と同等以上、最小曲げ(180°)—6010合金と同等以上、リューダースマーク、フローライン等の外観不良なし。

焼付硬化性：成形加工を想定した10%以下

の冷間加工を付加した後、塗装焼付を想定した175℃×1時間の熱処理を施すと耐力の増加1kg/mm²以上。

耐食性：電着下塗り、中塗り、上塗りよりなる通常の自動車車体用3コート塗装後の塗装板の耐食性が、6010合金より優れ、5182合金と同等以上。

溶接性：溶接性が従来TIG、MIG溶接されていた例えば6009合金の薄板と比較して良好となる。

上記の如き特性を有する本発明の成形加工用アルミニウム合金圧延板は従来の圧延板より自動車車体用ボディシート材として各種性質のバランスが良好であり、適性が著しく増大している。

以下、実施例によりさらに詳しく本発明を説明する。

(実施例)

実施例 1

表1の組成を有するアルミニウム合金溶湯を500×1000mm断面のスラブに鋳造速度

60mm/minで半連続鋳造した。続いて、表2の均質化処理を行なった後、板厚4mmに熱間圧延し、板厚1mmに冷間圧延し、最後に表2に示す最終熱処理を行なった。

(以下余白)

表 1 合金組成

区分	合金	化 学 組 成 (%)											備 考
		S i	M g	C u	F e	M n	Z n	C r	Z r	V	T i	B	
本発明	1	1.03	0.73	0.02	0.07	-	-	0.01	-	-	0.01	0.0001	
	2	0.91	0.90	Tr	0.04	-	-	-	-	-	0.02	0.0002	
	3	0.85	0.92	Tr	0.12	0.02	-	-	-	-	0.01	0.0001	
比較例	4	0.93	0.90	0.35	0.20	0.05	-	-	0.06	0.01	-	-	
	5	0.48	0.92	0.50	0.20	-	-	0.07	-	-	-	-	
	6	1.35	1.51	Tr	0.31	-	-	0.09	-	0.01	0.01	0.0002	
従来例	7	0.09	4.53	0.03	0.21	0.35	-	-	-	-	0.02	0.0003	5182
	8	0.30	0.35	2.31	0.20	0.24	-	-	-	-	0.02	0.0005	2036
	9	0.86	0.85	0.29	0.20	0.24	-	-	-	-	0.03	0.0002	6010
	10	0.09	4.45	0.20	0.17	0.10	1.43	-	-	-	0.01	0.0002	Al-Mg-Zn-Cu

表 2 熱処理

		均質化処理	最終熱処理
本発明	1, 2, 3	530℃x10Hr	530℃x15分 水焼入れ
比較例	4, 5, 6	"	"
従来例	7	"	350℃x2Hr 焼入れ (焼戻0Hr)
	8	"	500℃x15分 水焼入れ
	9	"	530℃x15分 水焼入れ
	10	"	530℃x15分 水焼入れ

備考：水焼入れの冷却速度は約1000℃/secであった。

表2に示す最終熱処理後さらに7日間室温に放置した後の機械的性質及び成形加工性を表3に

示す。

リューダースマークについては切欠エリクセン試験を行ない外観を観察し、つぎの判定基準により判定した。

- ：全くない
- △：認められる（外観のきびしい用途には使えない
- ×：強い

結果を表3に示す。
なお、耐力、引張強さはkg/mm²、伸びは%、エリクセン値および最小曲げはmmで表示されている。

(以下余白)

表 3 機械的性質、成形加工性

		0.2% 屈 力 ($\sigma_{0.2}$)	引 張 強 さ (σ_s)	伸び (σ)	エリクセン値 (Er)	最小曲げ 半径 (180°)	厚さ伸び 比 (LDR)	リユース マーク
本発明	1	15.0	30.5	29	9.2	0.7	2.15	○
	2	16.0	31.8	29	9.0	0.7	2.18	○
	3	16.2	31.5	29	9.2	0.7	2.18	○
比較例	4	17.1	32.1	29	9.3	0.7	2.15	○
	5	14.8	27.4	27	8.9	1.2	2.15	○
	6	19.2	33.8	26	8.5	1.5	2.01	○
従来例	7	14.5	29.8	28	9.5	0.5	2.19	×
	8	18.6	33.3	25	8.7	1.0	2.11	○
	9	16.0	31.3	27	9.0	0.7	2.17	○
	10	15.9	31.4	29	9.3	0.5	2.14	△

またその常温時効後の板に対し、成形加工後の塗装焼付工程による強度の変化を調べるため、成形加工に対応する5%冷間加工もしくは10%冷間加工を施し、さらに塗装焼付に相当する175℃×1時間の加熱処理を、冷間加工を行なわなかったもの(0%冷間加工材)、および5%冷間加工材、10%冷間加工材について行ない、各段階での強度を調べた。その結果を表4に示す。

(以下余白)

表 4 焼 付 硬 化 性

	加工前強度		成形加工想定冷間加熱後				塗装焼付想定 175℃ x 1 Hr 加熱後強度					
	引張強さ	耐力	引張強さ	耐力	引張強さ	耐力	引張強さ	耐力	引張強さ	耐力	引張強さ	耐力
	0%	0%	5%	5%	10%	10%	0%	0%	5%	5%	10%	10%
1	30.5	15.0	32.6	25.5	33.0	29.7	31.5	18.7	34.7	28.3	34.8	29.9
2	31.8	16.0	33.6	26.0	34.5	31.0	32.4	20.0	35.5	28.8	36.0	31.1
3	31.5	16.2	33.8	26.3	34.0	31.2	32.3	20.5	35.8	29.5	36.4	31.1
4	32.1	17.1	34.2	26.3	35.2	32.6	32.8	21.2	35.8	29.5	36.3	33.4
5	27.4	14.8	29.1	21.8	30.2	26.3	28.3	17.1	29.6	23.8	31.3	27.8
6	33.8	19.2	35.8	29.2	37.2	34.6	35.3	23.3	37.3	32.2	39.9	33.6
7	29.8	14.5	31.6	25.9	32.8	30.0	29.7	15.8	30.0	16.9	31.0	19.1
8	33.3	18.6	35.0	28.8	36.8	33.5	29.5	15.0	32.0	23.5	34.0	27.0
9	31.3	16.0	33.0	26.0	34.2	31.2	32.4	20.1	35.4	29.1	36.4	31.0
10	31.4	15.9	33.1	26.1	34.1	30.9	30.1	15.2	32.2	21.3	33.1	21.7

表3から明らかなように、本発明合金1〜3はいずれも張り出し性、曲げ性が優れ、かつリーダースマークおよびフローラインの発生もなく、成形加工性が優れていることが判る。また表4から、本発明合金では成形加工後の塗装焼付工程で強度が向上し、最終的に33kg/mm²以上の高い引張強度を有する焼付塗装成形品が得られることが明らかである。

またフィッシュボーン割れ試験片をTIG溶接し、割れ率を調べた。

なお、TIG溶接条件は：TIG自動溶接（肉盛なし）；電流60A；走行25cm/min；電極タングステン2.4mmφ；Ar気流；アーク長3mmであった。

フィッシュボーン試験片の寸法を第3図に示す。

（以下余白）

表 5 溶 接 性

合金		割れ率
本発明	1	12%
	2	14%
	3	11%
比較例	4	48%
	5	52%
	6	16%
従来例	7	14%
	8	68%
	9	53%
	10	23%

ここで割れ率は次式で表わしたものである。

$$\text{割れ率} = \frac{\text{割れの入ったビード長さ}}{\text{全溶接ビード長}} \times 100$$

発明合金は、溶接性にすぐれていることがわかる。

以上の結果をまとめると次の事が分かる。

低Si、高Mgの組成を有する合金は強度、成形加工性が劣り、高Cuの合金は溶接性が悪い合金7～10は従来の代表的成形加工用材料である。

本発明の材料は総合特性においてこれらよりすぐれている。すなわち、本発明の材料は2036 (No. 8) に対しては、加工性、伸び、焼付硬化性、溶接性の点で、Al-Mg-Zn-Cu (No. 10) に対しては、焼付硬化性、溶接性の点で、6010 (No. 9) に対しては、伸び、溶接性の点で、すぐれている。

実施例2

表1の合金中合金1、2、3及び4におい

て、実施例1と同様の方法（但し、溶体化処理については後述）で板厚4mmの熱間圧延板を得た。さらに板厚3mmまで冷間圧延し、この板厚で350×2Hr中間焼鈍を行ない平均30℃/Hrで冷却し、引き続いて板厚1mmまで冷間冷延してコイルに巻き取った。なお、合金3については上記の他に比較のために中間焼鈍を省略した他は同一方法により冷延コイルを製造した工程も採用した。

これらのコイルを、連続溶体化焼入炉を用いて加熱し、昇温速度30℃/sec、560℃で表5に示す時間保持し、焼入速度30℃/secで焼入れた。

室温で2週間の時効を行ない（T4状態）、その後実施例1と同様の試験を行なった。

また100μの球頭張出し試験を行ない、外觀を観察し、つぎの判定基準によりフローラインを判定した。結果を表6に示す。

○：フローライン全くない

△：フローラインが認められる（外觀のきび

しい用途には使えない）

×：フローラインが強い

（以下余白）

表 6 機械的性質、成形性

合金	溶体化処理 温度におけ る保持時間	中間 焼鈍	0.2% 耐力 ($\sigma_{0.2}$)	引張強さ (σ_B)	伸び (ϵ)	エリクセ ン値 (E_r)	限界絞り 比 (LDR)	最小曲げ (180°)	リューダース マーク	フロー ライン
1	0 sec	有	14.0	25.0	32	9.8	2.18	0.3	○	○
2	15 sec	有	15.1	27.5	30	9.6	2.17	0.3	○	○
3	30 sec	有	15.5	28.0	29	9.5	2.18	0.5	○	○
3	30 sec	無	15.1	27.5	29	9.4	2.17	0.5	○	△
4	15 sec	有	15.9	28.3	29	9.3	2.15	0.5	○	△
4	15 sec	有	15.8	28.4	29	9.3	2.14	0.5	○	×

次にT4状態の合金板に、塗料の焼付に相当する175℃×1Hrの時効処理（ストレッチなし）を施し強度を測定した。結果を表7に示す。

表 7

焼付後の強度（175℃×1Hr）			
合金	0.2% 耐力 ($\sigma_{0.2}$)	引張強度 (σ_B)	中間焼鈍
1	15.5	26.4	有
2	17.9	28.9	有
3	18.8	29.1	有
3	18.8	28.8	無

本実施例の合金3は、上記結果（表6）より、生産性の高い連続焼鈍炉を用いた製造法においても、すぐれた性能を有し、しかも中間焼鈍を

製造プロセス中に入れることにより、フローラインが改良され、自動車等の外観の要求の厳しい用途に一層好適であることが明らかとなった。

合金1、2に適用されたプロセスは比較的短時間の溶体化処理により、強化に必要な量のMgおよびSiを再固溶せしめたが、残余のMg及びSiは析出物として残存させた例であり、生産性が極めて高いプロセスである。この合金では、実施例1に示す完全溶体化処理の場合と比べると、強度はやや劣るが、自動車用鋼板に代替するのに必要な強度とくに12kg/mm²以上の耐力のレベルを十分に越える耐力は得られている。しかも成形後の外観（フローライン）が優れている。さらに本発明の材料は表7に示すように焼付硬化性があるから、一層の強化が可能である。

このように、不完全溶体化処理を有効に利用することにより、強度、成形加工性、さらに、溶接性、耐食性にすぐれた材料を得ることが可能となる。

実施例3

実施例1における本発明合金1、2、3、比較例合金4、5、6及び、従来例合金7、8、9、10に該当する圧延板(厚さ1mm)を70mm×150mmに切断した。

実験1：未塗装板耐食性試験
圧延板の表面を、10%NaOH水溶液(50℃)で1分間脱脂後蒸留水で洗浄し、さらに15% HNO₃水溶液を用いてスマットを除去し、そして洗浄した。このように処理した圧延板についてJIS Z 2371による塩水噴霧試験を行なった。噴霧時間は1000時間である。耐食性の評価は次の基準による目視観察によった。

- ◎：全くビットなし
 - ：ビット数個
 - △：かなりのビット
 - ×：全面にビット
- 判定結果を表8に示す。

表8 判定結果

合 金		S S T後の評価
本発明	1	◎
	2	◎
	3	◎
比較例	4	△
	5	△ ×
	6	◎
従来例	7	◎
	8	×
	9	△
	10	○

実験2：塗装後のプリスター、糸サビ腐食性
上記切断圧延板をアルカリ脱脂し、水洗後リン酸亜鉛処理した。水洗後乾燥し、エポキシ塗料のカ

チオン電着を厚さ20μmに行ない、その後160℃で30分間焼付を行なった。

この電着塗装に中塗としてメラミンアルキド塗料を膜厚30μm被覆し、140℃で25分間焼付し、次に、上塗りとしてメラミンアルキド塗料を膜厚35μm被覆し、そして145℃で25分間焼付した。ついで、各試験片について、表面にクロスカットを入れ、塩水噴霧試験をJIS Z 2371に準拠して、48時間行なった。次に温度45℃湿度95%で湿潤試験を30日間行ない、表面のプリスター、糸状腐食(又は糸サビ)を表9の基準で評価した結果を示す(表10)。

(以下余白)

表9 評価基準

プリスター		糸状腐食(糸サビ)	
発生なし	◎	0.5mm未満	◎
3個以下	○	0.5-1.0mm	○
3-10個	△	1.0-2.0	△
10個以上	×	2mm以上	×

(以下余白)

表 1 0 判定結果

	合 金	ブリスター	糸サビ
本発明	1	◎	◎
	2	◎	◎
	3	◎	◎
比較例	4	×	×
	5	×	×
	6	△	△
従来例	7	◎	○
	8	×	×
	9	△	×
	1 0	○	△

溶体化処理されたコイルにテンションレベリングにより歪の矯正を施し、板の平坦度を矯正した。その後、表 1 1 に示す条件で最終焼鈍を行った。
(以下余白)

実施例 4

本発明合金 1 を実施例 2 と同様に、中間焼鈍及び連続溶体化焼入を含むプロセスで処理した。なお中間焼鈍条件は、昇温速度 3 0℃／sec、焼入速度 3 0℃／sec、焼鈍温度 5 6 0℃、保持時間なしであった。また焼入後 2 週間の室温での時効 (T 4) を行なった。

表 1 1 最終熱処理条件

条件 符号	合金 番号	区 分	加熱速度 (℃/sec)	温度 (℃)	保持時間 (sec)	冷却速度 (℃/sec)
A	1	本発明法	2	200	50	10 ³
B	1	・	8×10 ⁻³	100	7200	1.5×10 ⁻²
C	1	比較法	8×10 ⁻³	200	50	10 ³
D	1	・	2	100	50	10 ³
E	1	・	20	200	3600	10 ³
F	1	・	2	200	20	10 ⁻²
G	1	・	20	300	0	10 ³

セン値および最終焼鈍後の板の変形を表 1 2 に示す。
(以下余白)

レベリング前後、最終焼鈍後の機械的性質、エリク

表 1 2 機械的性質、エリクセン値および板の変形

条 件	レベリング前 (T ₄)				レベリング後				最終焼鈍後				最終板の 変形
	引張 強さ (σB)	0.2% 耐力 (σ _{0.2})	伸び (σ)	エリク セン値 (Er)	引張 強さ (σB)	0.2% 耐力 (σ _{0.2})	伸び (σ)	エリク セン値 (Er)	引張 強さ (σB)	0.2% 耐力 (σ _{0.2})	伸び (σ)	エリク セン値 (Er)	
A									25.2	13.8	32	10.0	○
B									25.8	6.4	32	9.9	○
C									27.3	19.0	26	7.0	○
D	25.5	14.0	32	9.8	25.2	16.5	28	9.2	25.3	16.4	29	9.3	○
E									28.6	20.1	22	7.1	○
F									27.1	19.1	21	6.9	○
G									25.0	13.9	32	10.0	×

備考： ×・・・目視により変形の認められるもの
○・・・目視により変形の認められないもの

表 1 2 から明らかなように、いずれの場合もレベリング後にはレベリング前 T₄ テンパー状態と比較して伸びσ、エリクセン値 E_r が低下し、成形加工性が劣化しているが、最終熱処理を本発明条件範囲内で行なった条件符号 A、B の場合は、最終熱処理後の状態で伸び、エリクセン値がレベリング前 T₄ テンパー状態とほぼ等しくなっており、最終熱処理で十分に成形加工性が回復されたことが判る。なお本発明の条件 A、B ではいずれも最終板にその平坦度を損なうような変形は生じていなかった。一方条件 C は最終熱処理の加熱速度が遅過ぎた例であるが、この場合は最終熱処理によってレベリング後よりも成形加工性が低下してしまった。また条件 D は、最終熱処理の保持時間がその保持温度に対し短かすぎた例であるが、この場合若干は成形加工性が回復したが、レベリング前 T₄ テンパー状態の成形加工性までは至らなかった。さらに条件 E は最終熱処理の保持時間が長すぎた例であるが、この場合は最終熱処理によって成形加工性が著しく低下してしまっ

た。さらに条件 F は最終熱処理の冷却速度が遅過ぎた例であるが、この場合も最終熱処理によって成形加工性が低下してしまった。そして条件 G は最終熱処理の冷却速度が速すぎた例であるが、この場合が成形加工性は回復したものの、圧延板に変形が生じて平坦度が低下してしまった。したがってレベリング前の T₄ テンパー状態まで成形加工性を回復しかつストレッチによる平坦度向上効果を維持するためには、最終熱処理の条件を本発明範囲内とする必要がある。

(発明の効果)

以上の実施例からも明らかなようにこの発明の成形加工用アルミニウム合金圧延板は、張出し性や曲げ性が優れかつリューダースマーク、フローライン等の外観不良の発生がない等、成形加工性が優れており、しかも強度も充分であって、特に成形加工後に焼付塗装を行なう場合に塗装焼付工程で強度が上昇して最終的に著しく高強度の焼付塗装成形品を得ることができ、したがって特に自動車車体がディシートの如く、溶接及び焼付塗

装が施されて使用される高強度成形品の用途に最適なものである。さらに、塗装後の耐食性及びTIG、MIG溶接性が優れている。この発明のアルミニウム合金圧延板は、主要元素としては通常の圧延板、押出材、鋳物等に最も広く用いられているSi、Mgを含んでいるだけであるため、他の合金のスクラップの使用が容易であり、また逆にこの発明の圧延板のスクラップを他の合金、他の用途に使用することも容易であって、スクラップ処理性が良好であり、経済的にも有利である。なおこの発明のアルミニウム合金圧延板は、前述のように自動車車体のボディシートに最適なものであるが、強度が要求される成形加工品のその他の用途、例えばホイールやオイルタンク、エアクリナー等の自動車部品、計器カバー、電気機器のシャーシー等に用いても優れた性能を発揮し得ることは勿論である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は歪矯正後の最終熱処理における加熱温度・速度不冷却温度・速度の範囲を示す図。

第2図は保持温度・時間の範囲を示す図。

第3図はフィッシュボーン試験片の図面(数字の単位はmm)である。

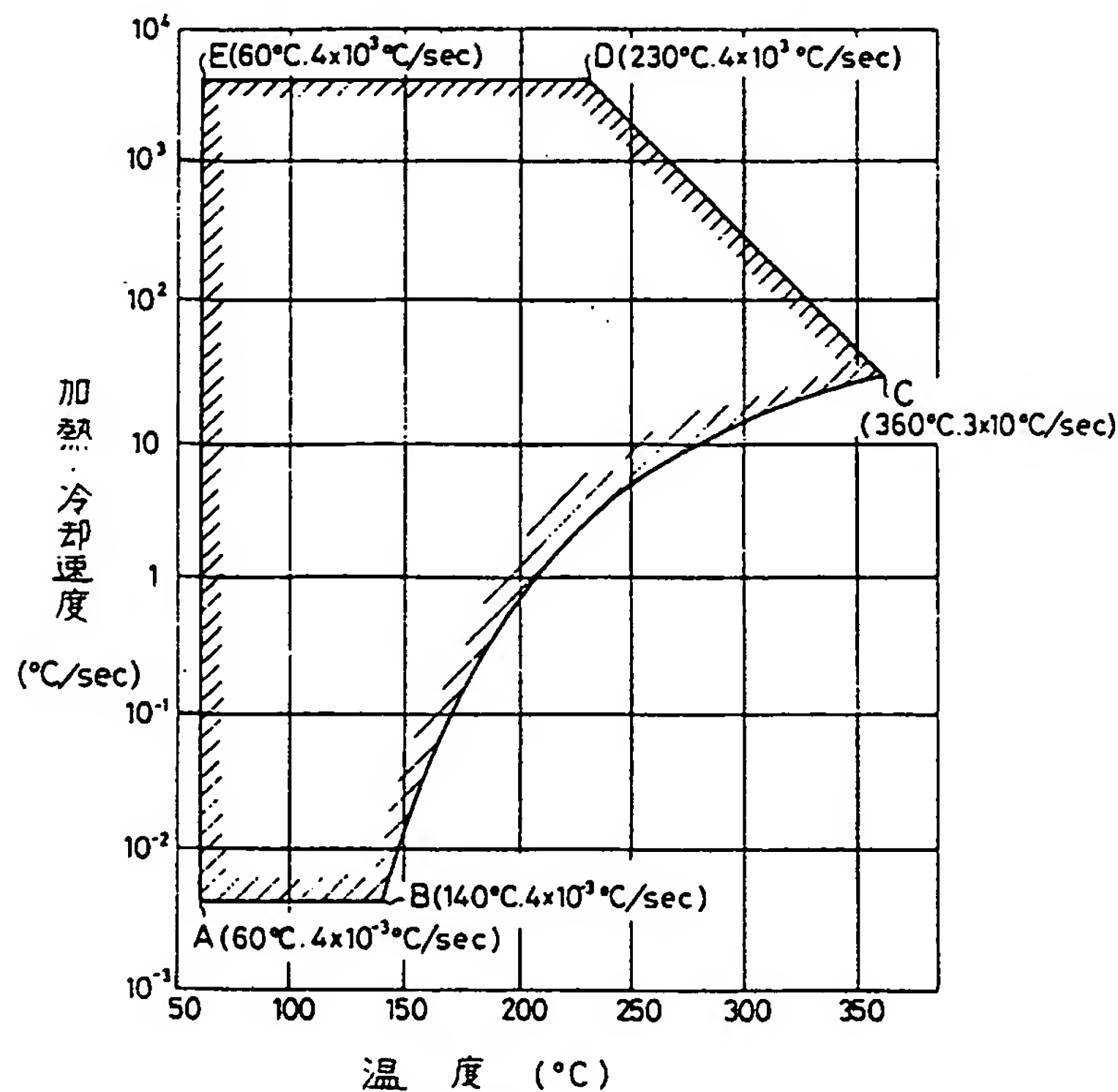
特許出願人

本田技研工業株式会社

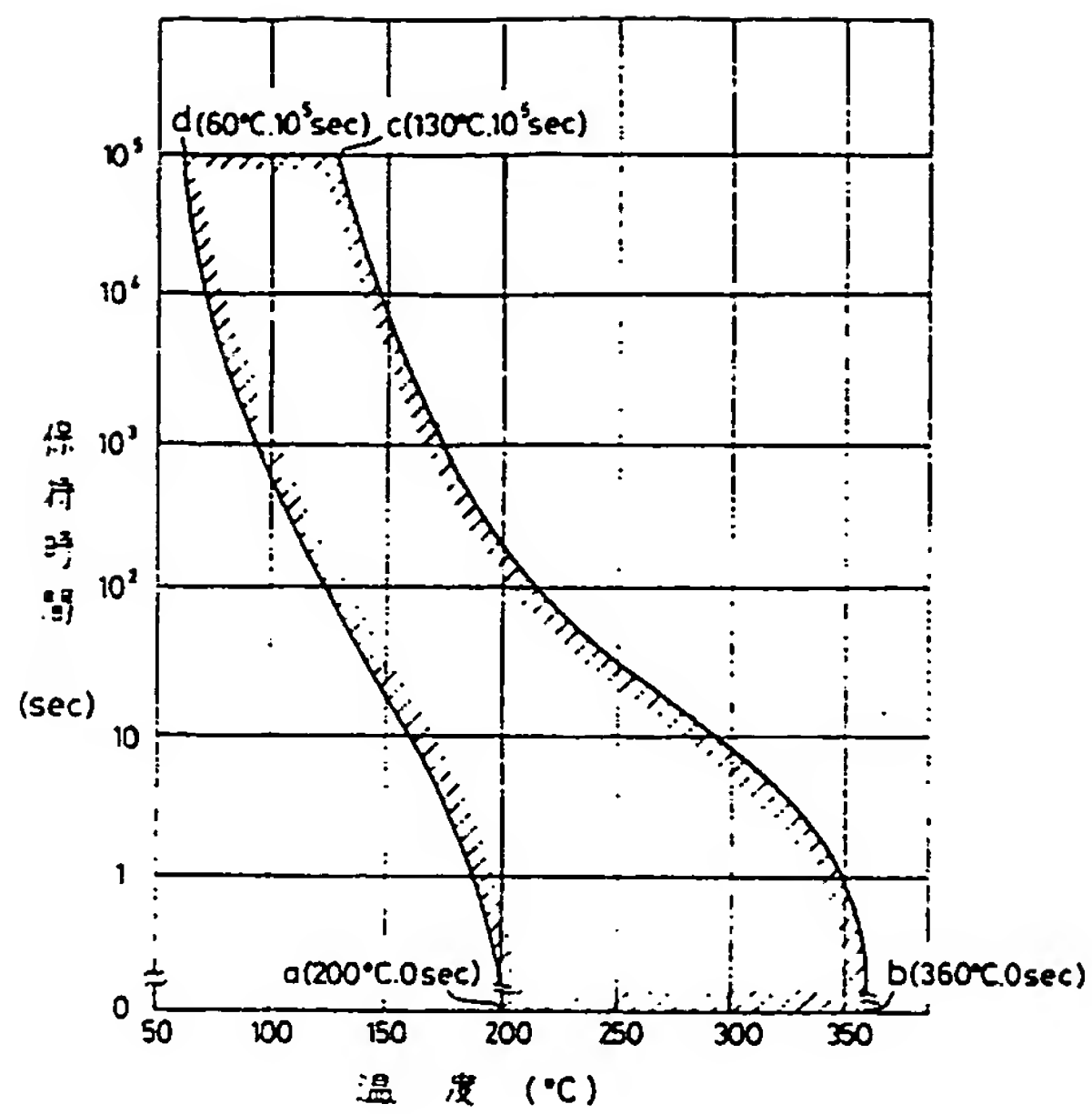
スカイアルミニウム株式会社

特許出願代理人

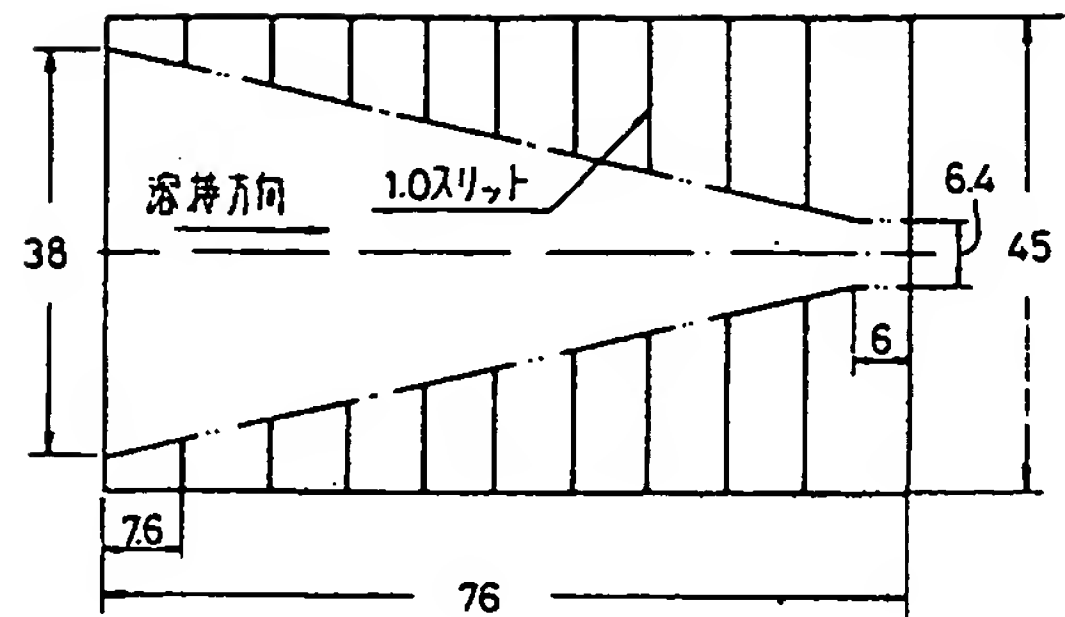
弁理士 村 井 卓 雄



第 1 図



第 2 図



第 3 図

第 1 頁の続き

- | | | | |
|------|-----|----|------------------------------------|
| ⑫発明者 | 小松原 | 俊雄 | 東京都中央区日本橋室町4丁目3番18号 スカイアルミニウム株式会社内 |
| ⑫発明者 | 小林 | 敏明 | 東京都中央区日本橋室町4丁目3番18号 スカイアルミニウム株式会社内 |
| ⑫発明者 | 松尾 | 守 | 東京都中央区日本橋室町4丁目3番18号 スカイアルミニウム株式会社内 |